

**NEGATIVE RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION****Publication number:** JP10239843**Publication date:** 1998-09-11**Inventor:** UEDA MITSURU; GOTO KOHEI;  
MATSUBARA MINORU**Applicant:** JSR CORP**Classification:****- international:** G03F7/004; G03F7/038; H01L21/027;  
G03F7/004; G03F7/038; H01L21/02; (IPC1-  
7): G03F7/038; G03F7/004; H01L21/027**- european:****Application number:** JP19970061894 19970228**Priority number(s):** JP19970061894 19970228**Report a data error here****Abstract of JP10239843**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the negative radiation-sensitive composition superior in sensitivity and resolution by incorporating a specified cyclic polyphenol compound and a radiation acid generator and a cross-linking agent. **SOLUTION:** This negative radiation-sensitive composition contains the cyclic polyphenol compound represented by formula I and the radiation acid generator and the cross-linking agent. In formula I, each of R<1> -R<4> is, independently, an H or halogen atom or an alkyl, aryl, aralkyl, alkoxy, alkenyl, acyl, alkoxycarbonyl, alkyloxy, aryloxy, cyano, or nitro group, and at least one of them is a hydroxyl group; X is a simple bond or a divalent group represented by formula II; (n) is an integer of 3-8; and each of R<5> and R<6> is, independently, an H atom or an alkyl or aryl group.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-239843

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
 G 0 3 F 7/038  
 7/004  
 H 0 1 L 21/027

識別記号  
 5 0 1  
 5 0 3

F I  
 G 0 3 F 7/038 5 0 1  
 7/004 5 0 3 Z  
 H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-61894

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月28日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 上田 充

山形県米沢市通町5-6-11-2

(72) 発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72) 発明者 松原 稔

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 岩見谷 周志

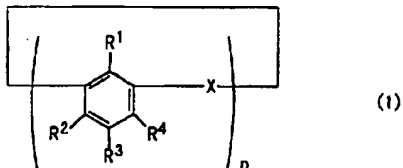
(54) 【発明の名称】 ネガ型感放射線性組成物

(57) 【要約】

【課題】感度および解像度に優れたネガ型感放射線性組成物を提供すること。

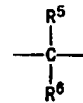
【解決手段】(A) 下記一般式(1)で表される環状ポリフェノール化合物、(B)放射線酸発生剤および(C)架橋剤を含有するネガ型感放射線性組成物。

【化1】



【式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキロイルオキシ基、アリーロイルオキシ基、シアノ基またはニトロ基を表し、これらの基は置換基を有していてもよく、但しR<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>の少なくとも1つは水酸基であり；Xは単結合または

【化2】

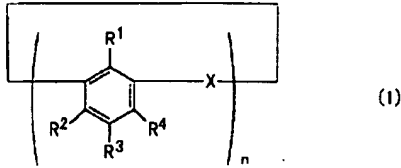


(ここで、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は同一または異なり、水素原子、アルキル基またはアリール基である。) で表される2価の基であり、nは3~8の整数である。]

## 【特許請求の範囲】

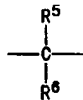
【請求項 1】 (A) 下記一般式(1)で表される環状ポリフェノール化合物、(B)放射線酸発生剤および(C)架橋剤を含有することを特徴とするネガ型感放射線性組成物。

## 【化 1】



【式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキロイルオキシ基、アリーロイルオキシ基、シアノ基またはニトロ基を表し、これらの基は置換基を有していてもよく、但し  $R^1 \sim R^4$  の少なくとも 1 つは水酸基であり；X は単結合または

## 【化 2】



(ここで、 $R^5$  および  $R^6$  は同一または異なり、水素原子、アルキル基またはアリール基である。) で表される 2 価の基であり、n は 3～8 の整数である。]

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はネガ型感放射線性組成物に関し、詳しく感度および解像度に優れたネガ型感放射線性組成物に関する。

## 【0002】

【従来技術】 近來、半導体集積回路の高密度化に伴い、集積化すべき回路の最小パターン寸法も、ますます微細になり、これに伴い微細なレジストパターンを高精度で形成する技術が要求される。しかし、フォトレジストとして使用される従来公知のネガ感放射線組成物は、感度および解像度が不十分であり、レジストパターンの微細化の要求に応えることができない。

## 【0003】

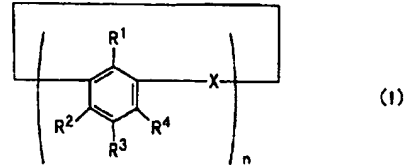
【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明は、従来技術の課題を解決し、感度および解像度に優れたネガ型感放射線性組成物を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) 下記一般式(1)で表される環状ポリフェノール化合物、(B)放射線酸発生剤および(C)架橋剤を含有することを特徴とするネガ型感放射線性組成物を提供するものである。

## 【0005】

## 【化 3】



【式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は同一または異なり、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキロイルオキシ基、アリーロイルオキシ基、シアノ基またはニトロ基を表し、これらの基は置換基を有していてもよく、但し  $R^1 \sim R^4$  の少なくとも 1 つは水酸基である；X は単結合または

## 【0006】

## 【化 4】



(ここで、 $R^5$  および  $R^6$  は同一または異なり、水素原子、アルキル基またはアリール基である。) で示される 2 価の基であり、n は 3～8 の整数である。]

## 【0007】

## 【発明の実施の形態】

## (A) 環状ポリフェノール化合物

(A) 成分の環状ポリフェノール化合物を表す一般式

(1) 中の  $R^1 \sim R^4$  で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられ、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素原子数 1～4 のアルキル基が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフキル基等が挙げられ、アラルキル基としてはベンジル基等が挙げられ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等の炭素原子数 1～4 のアルコキシ基が挙げられ、アルケニル基としてはビニル基、プロベニル基、アリル基、ブテニル基等の炭素原子数 2～4 のアルケニル基が挙げられ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基等の炭素原子数 1～5 の脂肪族アシル基、およびベンゾイル基、トルオイル基等の芳香族アシル基が挙げられ、アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、イ

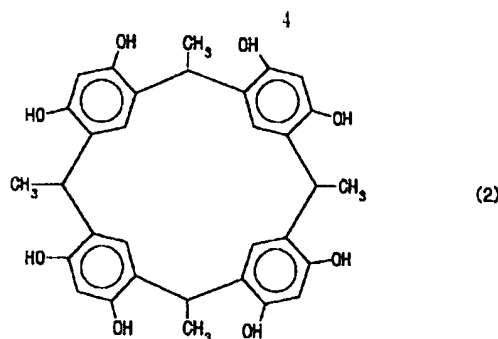
ソブトキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基等の炭素原子数2～5のアルコキシカルボニル基が挙げられ、アルキロイルオキシ基としてはアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、イソバレリルオキシ基、ピバロイルオキシ基等が挙げられ、アリーロイルオキシ基としてはベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

【0008】また、一般式(1)におけるXを示す-C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-の基において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>で表されるアルキル基およびアリール基としては上でR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>について例示したものが挙げられる。

【0009】上記一般式(1)で表される環状ポリフェノール化合物は、例えば特開平3-279957号公報等により公知の化合物であり、例えば、10, 15-ジヒドロ-2, 3, 7, 8, 12, 13-ヘキサヒドロキシ-5H-トリベンゾ[a, d, g]シクロノネン、10, 15-ジヒドロ-3, 8, 13-トリメトキシ-2, 7, 12-トリス(メトキシd<sub>3</sub>)-5H-トリベンゾ[a, d, g]シクロノネン、10, 15-ジヒドロ-1, 6, 11-トリヒドロキシ-2, 7, 12-トリメトキシ-4, 9, 14-トリメチル-5H-トリベンゾ[a, d, g]シクロノネン、10, 15-ジヒドロ-1, 6, 11-トリヒドロキシ-2, 7, 12-トリメトキシ-4, 9, 14-トリプロピル-5H-トリベンゾ[a, d, g]シクロノネン、2, 8, 14, 20-テトラメチルペンタシクロ[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]オクタコサー1(25), 3, 5, 7(28), 9, 11, 13(27), 15, 17, 19(26), 21, 23-ドデカエン-4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-オクトール(下記式(2)で表される化合物、以下「カリックス-[4]レゾルシアレン」と略す)、5, 11, 17, 23-テトラメチルペンタシクロ[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]オクタコサー1(25), 3, 5, 7(28), 9, 11, 13(27), 15, 17, 19(26), 21, 23-ドデカエン-4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-オクトール(下記式(3)で表される化合物)、5, 11, 17, 23-テトラメトキシペンタシクロ[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]オクタコサー1(25), 3, 5, 7(28), 9, 11, 13(27), 15, 17, 19(26), 21, 23-ドデカエン-25, 26, 27, 28-テトラール(下記式(4)で表される化合物)等を挙げることができる。

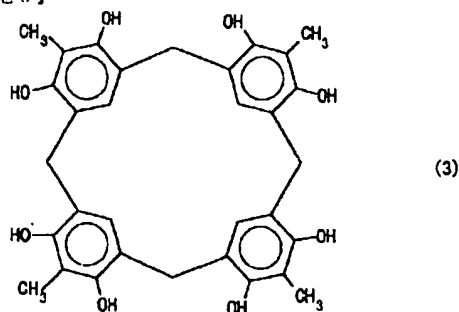
【0010】

【化5】



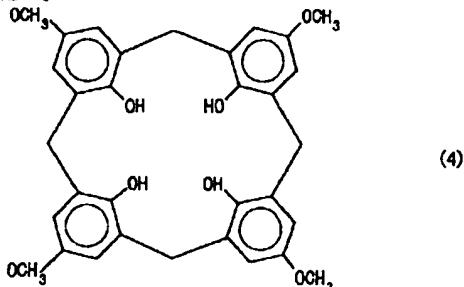
【0011】

【化6】



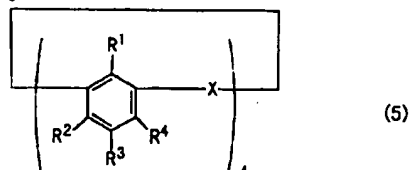
【0012】

【化7】



【0013】一般式(1)で表される化合物のうちでは、特に下記一般式(5)で表される化合物が好ましい。

【化8】



(式中R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>およびXは一般式(1)に関し定義のとおりである。)

該一般式(5)で表される環状ポリフェノール化合物の具体例は、前記一般式(2)、(3)および(4)で表される化合物等であり、中でも特に好ましいものは一般式(2)で表されるカリックス-[4]レゾルシアレンである。

【0014】一般式(1)の環状ポリフェノール化合物は、例えば、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル

・ソサエティ(J. Am. Chem. Soc., 62, 2512 (1940))に記載の方法により製造することができる。すなわち、フェノール類とアルデヒド類とを酸性触媒下で重縮合させることにより得られる。

【0015】該反応に用いられるフェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノール、プロモフェノール、フルオロフェノール、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、フロログリシン、アピノール、ナフトール、ジヒドロキシナフタリン、トリヒドロキシナフタリン等が挙げられ、アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンズアルデヒド、トルアルデヒド、サリチルアルデヒド、アニスアルデヒド等を挙げることができる。フェノール類およびアルデヒド類は、それぞれ、一種単独で反応に供してもよいし、二種以上を組み合わせ供してもよい。フェノール類とアルデヒド類の反応は、水、アルコールなどの極性溶媒中、酸性触媒の存在下70～100℃の温度で1～10時間程度行えばよい。

#### 【0016】(B) 放射線酸発生剤

本発明で用いられる放射線酸発生剤（以下、酸発生剤という）は、放射線、例えば紫外線、電子線などが照射された時に酸を発生するものである。該酸発生剤としては、例えばジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルフォニウム塩、フェニルジアゾニウム塩などのオニウム化合物、イミドスルフォネート誘導体、トシラート化合物、ベンジル誘導体のカルボナート化合物、ならびにトリアジン誘導体のハロゲン化物などが挙げられる。

【0017】該ジアリールヨードニウム塩は、一般式(6)：



【式中、ArおよびYは前記と同じ意味である】で示されるものである。

【0020】一般式(7)で示されるトリアリールスルフォニウム塩中のカチオン( $\text{Ar}_3\text{S}^+$ )としては、例えばトリフェニルスルフォニウム、メトキシフェニル-ジフェニルスルフォニウム、ビス(メトキシフェニル)-フェニルスルフォニウム、トリス(メトキシフェニル)スルフォニウム、4-メチルフェニル-ジフェニルスルフォニウム、2, 4, 6-トリメチルフェニル-ジフェニルスルフォニウム、4-tert-ブチルフェニル-ジフェニルスルフォニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)-スルフォニウムなどが挙げられる。また、アニオン( $\text{Y}^-$ )の具体例は、前記ジアリールヨードニウム塩で例示したものと同様である。

【0021】前記イミドスルフォネート誘導体としては、例えばトリフルオロメチルスルフォニルオキシビシクロ[2.2.1]-ヘプト-5-エン-ジカルボキシイミド、スクシンイミドトリフルオロメチルスルフォネ

\*【式中、Arはアリール基であり、Yはアニオンを表す】で示されるものである。一般式(6)で示されるジアリールヨードニウム塩中のカチオン( $\text{Ar}_2\text{I}^+$ )としては、例えばジフェニルヨードニウム、4-メトキシフェニル-フェニルヨードニウム、ビス(4-メトキシフェニル)ヨードニウムおよびビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムなどが挙げられる。

【0018】また、前記アニオン( $\text{Y}^-$ )としては、例えばナフタレン-1-スルフォネート、ナフタレン-2-スルフォネート、2-tert-ブチル-ナフタレン-2-スルフォネートなどのナフタレン誘導体；アントラセン-1-スルフォネート、アントラセン-2-スルフォネート、9-ニトロアントラセン-1-スルフォネート、5, 6-ジクロロアントラセン-3-スルフォネート、9, 10-ジクロロアントラセン-2-スルフォネート、9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルフォネート、9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルフォネート、ペンズ(a)アントラセン-4-スルフォネートなどのアントラセン誘導体；フェナンスレン-2-スルフォネート、ピレン-スルフォネート、トリフェニレン-2-スルフォネート、クリセン-2-スルフォネート、アントラキノ-スルフォネートなどのその他の多環構造を有するアニオン；トリフルオロメタンスルフォネート、ヘキサフルオロアンチモネート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロフォスフェート、ベンゼンスルフォネートなどが挙げられ、これらの中では、アントラセン誘導体およびトリフルオロメタンスルフォネートが好ましい。

【0019】また、前記トリアリールスルフォニウム塩は、一般式(7)：

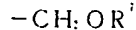


ート、フタルイミドトリフルオロメチルスルフォネートなどが挙げられる。また、前記トシラート化合物としては、例えばベンジルトシラート、ニトロベンジルトシラート、ジニトロベンジルトシラートなどのベンジルカチオン誘導体が挙げられる。

【0022】さらに、前記ベンジル誘導体のカルボナート化合物としては、例えばベンジルカルボナート、ニトロベンジルカルボナート、ジニトロベンジルカルボナートなどのベンジルカルボナート誘導体が挙げられる。そして、前記トリアジン誘導体のハロゲン化物としては、例えば2, 4, 6-(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどのトリクロロメチルトリアジン誘導体が挙げられる。

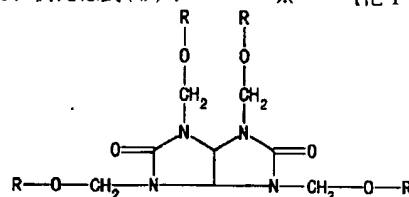
【0023】該酸発生剤の使用量は、(A)成分の環状ポリフェノール化合物100重量部に対して、通常、0.5～20重量部でよく、好ましくは1～15重量部、特に好ましくは1～10重量部である。酸発生剤が少なすぎると、放射線照射による硬化が不十分となる場

合があり、その結果、形成されるパターンが現像時に溶解してしまう場合がある。逆に、多すぎると、放射線未照射部でも架橋反応が進行し、その結果、形成されるパ



〔式中、 $R^1$ は水素原子または炭素原子数が、通常、1～6、好ましくは1～4のアルキル基を表す〕で示される一価有機基を1分子中に好ましくは2以上有する化合物であり、好ましくは該一価有機基が窒素原子に結合する化合物、すなわちN-メチロール基および/またはN-アルコキシメチル基を含有する化合物である。一分子中に一般式(8)で表される有機基が2以上あるときは、それらの基の $R^1$ は同一でも異なってもよい。本発明の組成物においては、一般式(5)で示される有機基が、酸発生剤に由来する酸の存在下、(A)成分の環状ポリフェノール化合物が有する水酸基と反応し、架橋構造を形成し、組成物を不溶化する。

〔0025〕該架橋剤として、例えば式(9)：



〔式中、Rは同一または異なり、式(9)と同じ意味である〕で示されるN,N,N,N-(テトラアルコキシメチル)グリコールウリルなどのアルコキシメチル化グリコールウリルが挙げられる。

〔0027〕また、該架橋剤は、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、チオ尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、グアナミン-ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド樹脂およびグリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂、ならびにポリビニルフェノール類に一般式(8)で示される基を導入した化合物などでもよい。

〔0028〕さらに、(C)成分の架橋剤としては、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メチルフェノール、5,5'-[1-[1-[3,5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-メチル]フェニル]エチリデン]ビス[2-ヒドロキシ1,3-ベンゼンジメタノール]、5-[1,1ジメチル-エチル]2-ヒドロキシ-1,3-ベンゼンジメタノール、2-ヒドロキシ-1,3,5-ベンゼントリメタノール、2,6-ジメトキシメチル-4-メチルフェノール、2,6-ジメトキシメチル-4-(1,1ジメチルエチル)フェノール、3,3'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-5-メチル-ベンゼンジメタノール)、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2-メチル-6-メトキシメチルフェノール)、4,4'-[1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)ビス(2-メチル-6-メトキシメチルフェノール)]、3,3',5,5'-テトラキス(ヒドロ

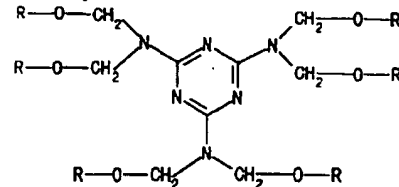
\* ターンが現像できなくなる場合がある。

〔0024〕(C) 架橋剤

(C) 成分の架橋剤は、一般式(8)：

(8)

※〔化9〕



(9)

〔式中、Rは同一または異なり、アルキル基、例えば炭素原子数1～4のアルキル基である〕で示されるN,N,N,N-(ヘキサアルコキシメチル)メラミンなどのアルコキシメチル化メラミン、および式(10)：

〔0026〕

〔化10〕

(10)

キシメチル)-1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール、4,4'-(1-フェニルエチリデン)ビス(2-ヒドロキシエトキシフェノール)、3,3',5,5'-テトラメチロール-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニルプロパン)、3,3',5,5'-テトラメトキシメチル-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニルプロパン)、1,2,4,5-テトラメチロールベンゼン、1,2,4,5-テトラメトキシメチルベンゼン等を使用することもできる。

〔0029〕これらの中では、アルコキシメチル化メラミンおよびアルコキシメチル化グリコールウリルが好ましく、中でもアルコキシメチル化メラミンが特に好ましい。また、放射線架橋性、耐熱性および耐溶剤性のバランスに優れ、低誘電率の硬化物が得られる点から、アルコキシメチル化メラミン(I)とアルコキシメチル化グリコールウリル(II)とを混合して用いることも特に好ましく、この場合、重量比〔(I)/(II)〕で5/95～95/5、より好ましくは10/90～90/10で混合されたものである。

〔0030〕架橋剤(C)の使用割合は、環状ポリフェノール化合物(A)100重量部に対して、通常、3～50重量部でよく、好ましくは5～50重量部、特に好ましくは10～40重量部である。架橋剤が少なすぎると、組成物から得られる硬化物の架橋密度が十分でなくなり、その結果、形成されるパターンが膨潤し、解像度が低下したり、耐溶剤性および耐熱性に劣るものとなる場合がある。逆に、多すぎると、放射線の未照射部分にお

いても架橋反応が進行し、形成されるパターン性状が悪化する場合がある。

#### 【0031】その他の添加剤

本発明の組成物は、上記(A)～(C)成分のほかに、必要に応じて界面活性剤、密着助剤などの添加剤を含有してもよい。界面活性剤を添加することにより、得られる組成物が塗布しやすくなり、得られる膜の平坦度も向上する。該界面活性剤としては、例えばBM-1000 (BM Chemie社製)、メガファックスF142D、同F172、同F173および同F183 [大日本インキ化学工業(株)製]、フロラードFC-135、同FC-170C、フロラードFC-430および同FC-431 [住友スリーエム(株)製]、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141および同S-145 [旭硝子(株)製]、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57およびDC-190 [東レシリコン(株)製]などのフッ素系界面活性剤が挙げられる。

【0032】該界面活性剤の使用割合は、(A)成分10重量部に対して、通常、5重量部以下でよく、好ましくは0.01～2重量部である。また、接着助剤を添加することにより、得られる組成物の接着性が向上する。該接着助剤としては、好ましくは、カルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシラン化合物(官能性シランカップリング剤)が挙げられる。

【0033】該官能性シランカップリング剤の具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。該接着助剤の使用割合は、(A)成分10重量部に対して、通常、20重量部以下でよく、好ましくは0.05～10重量部、特に好ましくは1～10重量部である。

#### 【0034】感放射線性樹脂組成物の調製

本発明の組成物は、上記の(A)～(C)成分および必要に応じてその他の添加剤を均一に混合することにより、通常有機溶剤に溶解して用いられる。該有機溶剤としては、(A)～(D)成分と反応せず、かつ相互に溶解するものであれば特に制限はなく、好ましくは前記の重合用溶媒として例示したものと同様のものである。本発明の組成物は、通常、使用前にろ過される。ろ過の手段としては、例えば孔径1.0～0.2μmのミリポアフィルターなどが挙げられる。

【0035】本発明の組成物は、アルカリ可溶性のものであり、例えば以下のようにして、ネガ型感放射線性樹

脂組成物として用いることができる。

(1) 調製した組成物溶液を、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法などにより基板表面に塗布する。その後、該塗布された基板をプリベークして有機溶剤を除去し、組成物の塗膜を基板の上に形成する。プリベークの温度は、組成物の成分、使用割合、有機溶剤の種類などにより適宜決められればよく、通常、60～110℃、好ましくは、70～100℃である。また、プリベークの時間は、通常、30秒～15分程度でよい。

【0036】(2) 所定のパターン形状を有するマスクを介して放射線を照射する。該放射線の照射された部分が、架橋硬化され、後のアルカリ性水溶液に溶出しなくなる。放射線のエネルギー量、すなわち放射線の種類は、所望の解像度、酸発生剤の感応波長などに応じて適宜決められればよく、通常、g線(波長436nm)、h線(405nm)、i線(波長365nm)などの紫外線、KrFエキシマレーザーなどの遠紫外線、シンクロトロン放射線などのX線、電子線などの荷電粒子線を用いることができ、好ましくはg線またはi線が用いられる。放射線照射後に、ポストエクスポージャベーク処理(以下、「PEB処理」という)を行う。PEB処理の条件は、通常、50～180℃の温度で、時間は、通常、0.1～10分間程度でよい。

【0037】(3) 上記でPEB処理された基板を現像液を用いて現像処理し、放射線の未照射部分を除去する。こうして、薄膜のパターニングが行われる。現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法などが挙げられる。また、現像液としては、アルカリ性水溶液、アルカリ性水溶液と水溶性有機溶媒および/または界面活性剤との混合液、および本発明の組成物が溶解する有機溶剤が挙げられ、好ましくはアルカリ性水溶液と界面活性剤との混合液である。

【0038】アルカリ性水溶液の調製に用いられる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルアミノエタノール、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノナンが挙げられ、好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドである。また、水溶性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、アセトンなどが挙げられる。

【0039】(4) 現像処理した基板を、流水でリンス処理し、圧縮空気、圧縮窒素を用いて風乾する。さらに、薄膜の透明性を向上するためなどの理由で、必要に応じ

て例えば紫外線などの放射線を該薄膜の表面に照射した後、ホットプレート、オープンなどの加熱装置を用いてポストベークを行う。ポストベークの条件は、通常、150～250℃の温度で、時間は3分～1時間でよい。こうして、硬化膜が基板の上に形成される。

【0040】こうして得られる硬化膜の比誘電率は3以下、好ましくは2.9以下である。また、該硬化膜は、高解像度、絶縁性、平坦度、耐熱性、透明度、硬度などの物性に優れる。したがって、電子部品の保護膜、平坦化膜、層間絶縁膜などに有用であり、特に、液晶表示素子、集積回路素子および固体撮像素子の層間絶縁膜に有用である。

【0041】

【実施例】

#### 合成例 1

レゾルシノール 10.00 g、アセトアルデヒド 4.00 g および水 40 ml を 3 つ口フラスコに仕込み、濃塩酸 10 ml を加えて 75℃にて 60 分間縮合反応を行わせた。反応後、放冷しさらに氷冷することによって沈殿物を得た。この沈殿物を濾別し、カリックス-[4]レゾルシアレンを 9.8 g 得た。

#### 【0042】実施例 1

カリックス-[4]-レゾルシアレン 1.4 g、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メチルフェノール(MBHP) 0.4 g、およびジフェニルヨドニウム 9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート(DIAS) 0.2 g を 2-プロパノール 7 ml に溶解し、0.2 μm のフィルターで濾過し、レジスト組成物を調製した。得られた組成物をシリコンウエーハの表面にスピンコートし、ホットプレート上で 80℃で 5 分間プリベークし、厚さ 1 mm のレジスト膜を形成した。該レジスト膜を波長 365 nm の i 線、200 mJ/cm<sup>2</sup> で露光した。その後、120℃で 5 分間ポストベーク

を行った。次いで、0.1% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像後、純水で 30 秒間リンスを行ったところ、ネガ型のレジストパターンが得られ、10 μm のラインアンドスペースパターンを形成できる解像力であった。

#### 【0043】実施例 2

実施例 1 で用いたレジスト成分の架橋剤と放射線酸発生剤の組成、濃度および溶媒の種類を変え、MBHP 0.44 g、DIAS 0.16 g をジグライム 5 ml に溶解し、80℃で 10 分間プレベーク後、同様に i 線を 50 mJ/cm<sup>2</sup> 照射し、130℃で 3 分間ポストベークを行った。実施例 1 と同様にして現像したところ、1 μm のラインアンドスペースパターンを形成できる解像力が得られた。

#### 【0044】実施例 3

実施例 2 で用いた架橋剤をヘキサメトキシメチルメラミン(HMMM)に代え、放射線酸発生剤をトリフルオロメチルスルフェニルオキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-ジカルボキシイミド(TSBD)と増感剤 2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン(EDMA)の組み合わせに代え、カリックス-[4]レゾルシアレン/HMMM/TSBD/EDMA=80/10/5/5(重量比)の組成を有するレジスト組成物の 30%ジグライム溶液を調製した。実施例 2 と同様にパターンニングの操作、後処理を行い、50 mJ/cm<sup>2</sup> の照射エネルギーで 1 μm のラインアンドスペースパターンを形成できる解像力が得られた。

#### 【0045】

【発明の効果】本発明のネガ型感放射線性組成物は従来のものに比べて感度および解像度が著しく優れており、半導体集積回路の一層の高集積化に伴って高まっているレジストパターンの微細化の要求に応えるものである。